Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 10, с. 669 – 677

Влияние “магических” ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра

Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер[1)]

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, 655017 Абакан, Россия

Поступила в редакцию 19 апреля 2021 г.
После переработки 19 апреля 2021 г.
Принята к публикации 21 апреля 2021 г.

Одной из возможных областей применения наночастиц серебра стало их использование в плазмонных приложениях, которые определяются сильным взаимодействием между электромагнитной волной и свободными электронами в наноструктурах. Выяснилось, что частота и интенсивность плазмонного резонанса зависят от распределения поляризационного заряда, определяемого формой и структурой наночастицы. Следовательно, контроль строения нанокластеров позволяет изменять длины волн света, которые они рассеивают или поглощают. В данной работе методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA были изучены границы термической стабильности исходной аморфной фазы в кластерах серебра размером до 2.0 нм с числом атомов, соответствующим “магическим” числам ГЦК структуры. Полученные закономерности сравнивались с данными для аналогичного набора частиц с начальным ГЦК строением. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов в исследуемых группах нанокластеров резко отличается. Данный факт может позволить создать малые кластеры серебра с требуемым внутренним строением.

DOI: 10.31857/S1234567821100062

1. Введение. В настоящее время серебро активно применяется в микроэлектронике, в основном благодаря своей высокой электро- и теплопроводности. Однако в области наноразмеров многие даже хорошо знакомые нам металлы могут обладать совершенно неожиданными свойствами. Так недавние эксперименты показали, что малые нанометровые кластеры металлов могут вести себя как полупроводники из-за появления у них на уровне Ферми запрещенной зоны [1]. Было обнаружено, что ширина такой зоны увеличивается с уменьшением размера кластера и ее значение может превысить 2–3 эВ в случае наночастиц очень малого размера. Поэтому далее сконцентрируемся на анализе некоторых особенностей поведения серебренных нанокластеров именно в этом наиболее интересном размерном диапазоне.

В основном их изучение идет в направлении прогнозирования различных физико-химических свойств, разработки новых методов синтеза и возможных технологических приложений [2–4]. Остановимся на последнем вопросе чуть более подробно и отметим, что уже имеющиеся основные применения наночастиц Ag лежат в широчайшем диапазоне: варьируясь от плазмоники, фотоэлектрических устройств, оптических антенн, наносканирующих зондов до разнообразных медицинских приложений [5, 6], биосенсоров [7] и многих других. С точки зрения оптики можно сказать, что кластеры Ag являются наиболее популярными кандидатами на построение двумерных квантовых точек, так как такие небольшие соединения атомов обладают интересными спектроскопическими свойствами, отличными от свойств их массивных аналогов [8].

Необычные оптические свойства нанокластеров Ag определяются, прежде всего, наблюдающимися в них квантовыми эффектами, которые наиболее отчетливо проявляются при размерах до 2.0 нм [9]. В этом случае нанокластеры серебра обладают уже не объемными, а молекулярно-подобными свойствами, поскольку их размеры сопоставимы с длиной волны Ферми электронов (∼ 0.5 нм для Ag), из-за чего малые кластеры Ag имеют дискретные энергетические электронные уровни, ведущие, например, к сильной флуоресценции [1].

При последующих исследованиях выяснилось, что такие квантовые эффекты в значительной мере определяются размерами нанокластеров, их формой, внутренним строением, местоположением и плотностью размещения наночастиц на подложке. Так, большие Ag нанокластеры можно применять при использовании явлений поглощения и рассеяния света, тогда как малые нанокластеры серебра ответственны

[1)]e-mail: ygafner@khsu.ru

за нелинейные оптические свойства. В частности, в то время как объемное серебро обычно не является люминесцирующим из-за металлического характера связи между атомами, а одиночные атомы Ag показывают лишь узкую и слабую полосу излучения в УФ – синей части спектра, нанокластеры Ag излучают широкую полосу люминесценции, которая покрывает весь видимый диапазон спектра [10, 11].

Учет процессов взаимодействия между металлом и световой волной (плазмонные эффекты) дает совершенно новые технические приложения серебра. Эти приложения становятся возможными благодаря сильному взаимодействию между падающим светом и свободными электронами в наноструктурах. Если размеры наночастицы металла оказываются меньше длин волн видимого света, то такие наночастицы могут сильно поглощать свет вследствие явления поверхностного плазмонного резонанса (*surface plasmon resonance* – SPR), который возникает из-за коллективной осцилляции электронов проводимости под действием световой волны. К настоящему времени уже стало понятно, что размер, форма и структура наночастиц определяют их оптические свойства, в том числе резонансные частоты. Так, в работе [12] была показана типичная корреляция между пиковым значением длины волны при поверхностном плазмоном резонансе нанокластеров серебра и их размером. Например, Ag нанокластеры демонстрировали пики SPR при 380 нм (диаметр кластера $D = 1.6$ нм); при диаметре кластера $D = 3.0$ нм пик SPR приходился уже на 390 нм и при $D = 4.8$ нм – на 396 нм [12].

Симметрия частиц также может влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высоко-симметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Так разделение заряда на углах куба создаст диполь из-за того, что углы находятся на противоположных сторонах линии симметрии. По аналогии, для сфер разделение заряда происходит в полностью изотропной среде. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например, треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света. В экспериментальной работе [13] было найдено, что в зависимости от вида строения наноструктур серебра плазмонный резонанс может наблюдаться в пределах от 300 до 1200 нм. При этом основной пик резонанса у сферической наночастицы фиксировался в диапазоне 320–450 нм; у кубической 400–480 нм; у декаэдрона LSP (*localized surface plasmon*) резонанс приходился на 350–450 нм; а у октаэдра на 400–500 нм.

Следовательно, подгонкой размера, внешнего вида металлической наноструктуры и ее внутреннего строения, можно управлять светом с очень большой степенью точности. Поэтому неудивительно, что успехи в сборке металлических наноструктур дали новые возможности более точного контроля процессов взаимодействия металлических наночастиц со световой волной [13] и определение морфологии отдельных наночастиц серебра представляет здесь большой интерес. В наших более ранних работах [14, 15] уже проводился анализ термической стабильности нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм при условии их начального ГЦК строения. Было показано, что такой вид построения кластеров оказывается термически стабильным для наночастиц, содержащих более 200 атомов. Однако при меньших размерах нанокластеров серебра сценарии термической эволюции внутреннего строения значительно усложнялись. Данная статья также посвящена рассмотрению термической стабильности строения нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм, однако в качестве исходной была принята аморфная конфигурация, что позволяет проследить влияние начальной морфологии Ag наночастиц на характер структурных переходов.

2. Компьютерная модель. В представленной работе был проведен анализ процессов возможной перестройки конфигураций атомов в малых кластерах серебра ($D \leq 2.0$ нм) при условии теплового воздействия. Помимо причин, указанных выше, выбор частиц такого малого размера обусловлен также и тем, что именно здесь наибольшую роль в стабильности строения играют так называемые "магические" числа различной природы [9, 16, 17]. К сожалению, имеющиеся в настоящее время экспериментальные методики не могут дать нам адекватную диффузионную картину перемещений атомов внутри таких малых кластеров, в лучшем случае нам будет доступно лишь изображение конечной стадии эволюции синтезированных химическим или физическим способом наночастиц. Однако полученные при помощи электронного микроскопа данные по форме и внутреннему строению малых металлических кластеров все же не могут считаться полностью адекватными.

Так в [18] было произведено исследование частиц Cu_3Au ($D = 2.0-20.0$ нм) электронным микроскопом высокого разрешения, и был сделан вывод о том, что морфология наночастиц существенно изменялась под действием электронного пучка микроскопа. На первом этапе частицы наносплава Cu_3Au не имели четко определяемой внешней формы, варьируемой от сферичной к эллиптической. После облучения частиц потоком электронов в течение 2 мин их форма начала меняться и примерно через 15 мин частицы сформировали новый внешний вид. Таким образом, в результате облучения частицы переходили в состояние жидких капель, которые затем кристаллизировались. Полученные в ходе кристаллизации из расплава форма и строение (ГЦК) частицы уже не менялись, даже если они проходили через повторное облучение. Понятно, что металлические наночастицы еще меньшего размера будут претерпевать самые драматические изменения своей внутренней структуры и формы при воздействии электронного потока, поэтому, на наш взгляд, для подробного изучения процессов диффузионного перемещения атомов серебра под действием тепловой энергии более правильным будет использование технологий компьютерного моделирования.

Наиболее подходящей методикой исследования поставленной задачи может стать молекулярно-динамический подход (МД), в основе которого лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов. Этот метод позволяет достаточно точно определить структурные и термодинамические свойства кластеров, а также проследить динамику атомов наночастиц при изменении различных внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Другим важным моментом успешной имитации реальных систем является выбор правильной формы межатомного взаимодействия. Как показала практика, применение EAM (*Embedding Atom Method*) потенциала (метод погруженного атома) при моделировании малых металлических наночастиц не может считаться успешным в силу базовых особенностей построения такого рода взаимодействия. В случае достаточно больших частиц такой метод способен дать адекватные результаты, но при имитации изучаемых нами малых нанокластеров полученные на его основе данные перестают быть физически корректными. Так, в частности, при использовании EAM потенциала температуры плавления малых наночастиц перестают зависеть от размера кластера, т.е. энергии связи атомов оказывается практически одинаковыми, несмотря на различное число координационных сфер в кластерах разного размера [19].

Более адекватным в этом случае может стать использование модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [20], который основан на предположении, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d-электронов. Именно такой метод, в котором ион–ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно правильно описать некоторые характерные особенности малых металлических наносистем. Поэтому моделирование наночастиц серебра было проведено с использованием именно такого потенциала межатомного взаимодействия.

Компьютерный анализ всех протекающих в Ag кластерах процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальной структуры были использованы сферические кластеры серебра размером до 2.0 нм. Первичная аморфная структура нанокластеров была получена путем выборки частиц, вырезанных из идеальной ГЦК решетки, которые затем претерпевали процедуру нагрева до полного разрушения дальнего порядка в них. Далее, с целью фиксации аморфного строения, кластеры подвергались “мгновенной” заморозке до температуры 20 K. При этом размеры нанокластеров были выбраны таким образом, что число атомов в них соответствовало “магическим” числам ГЦК структуры. Затем для оценки термической устойчивости аморфного типа построения малых Ag кластеров моделируемые системы были плавно нагреты от 20 до 1000 K с помощью термостата Нозе. Верхний предел в 1000 K достаточен, чтобы расплавить моделируемые частицы, так как температура плавления для кластеров Ag значительно понижается с уменьшением размера частицы по сравнению с объемным материалом ($T_m = 1235.1$ K). Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температура ступенчато изменялась с шагом в 20 K, а в области структурных переходов с шагом 5 K и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1.0 нс. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Ральфом Майером, университет г. Дуйсбурга, Германия (Dr. Ralf Meyer, University Duisburg, Germany).

3. Результаты и обсуждения. Хорошо известно, что атомы серебра обладают высокой способностью к окислению [1], из-за чего для сохранения химической чистоты Ag нанокластеров необходимо использовать различного рода стабилизаторы. Однако эти методы достаточно сложны для применения в промышленных масштабах [15, 21]. Другим подходом к решению данной проблемы может стать синтез очень чистых частиц с идеальной кристаллической структурой. В таких монокристаллических наночастицах только поверхностные атомы вследствие уменьшения своего координационного числа, способны к химическим реакциям. Стоит также отметить, что наличие дефектов кристаллической решетки и межфазных границ в частице приводит к дополнительному рассеянию электронов проводимости, вызывающему большие оптические потери, снижающие плазмонную эффективность. Таким образом, наличие идеальной кристаллической структуры является важным фактором длительного существования плазмонного резонанса.

Это предположение имеет прямое экспериментальное подтверждение. Так, в работе [21] методом осаждения кластерного пучка на основе магнетронного распыления были получены монокристаллические наночастицы Ag с $D = 12.5 \pm 1.1$ и 24.0 ± 2.0 нм, имевшие монокристаллическую ГЦК структуру. По мнению авторов [21], именно монокристаллическая природа Ag наночастиц являлась причиной долговременной устойчивости локализованных поверхностных плазмонных резонансов (*localized surface plasmon resonance* – LSPR). Так синтезированные в [21] Ag наночастицы демонстрировали отличную стабильность интенсивности полосы плазмонного резонанса, который уменьшился только на 20 % через 30 дней нахождения при комнатной температуре в окружающей атмосфере.

Мы считаем, что еще одной неучтенной возможностью повышения плазмонной эффективности может стать использование в качестве LSPR структур наночастиц серебра с размером, равным "магическим" числам различного кристаллического строения. Экспериментальный анализ распределения синтезированных частиц по размерам явно показывает, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим "магическим" числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины. При этом степень дефектности поверхности таких "магических" кластеров минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной. Таким образом, с точки зрения использования нанокластеров серебра в плазмонных применениях представляется очень важным определение границ термической и размерной стабильности начальной структуры наночастиц.

Так как в объемном состоянии серебро обладает стандартным ГЦК строением, то анализ полученных при моделировании результатов проведем для кластеров серебра, размеры которых равны "магическим" числам именно такого расположения атомов в кристаллической решетке ($N = 79$, 135 и 201 атом). Вначале приведем основные данные по термической стабильности таких кластеров, полученные нами в предположении их исходного ГЦК строения [14, 15]. На первый взгляд может показаться, что "магические" ГЦК структурные числа должны были полностью стабилизировать данный вид внутреннего построения, но ситуация оказалась не такой однозначной. Действительно, в случае кластеров Ag_{79} и Ag_{201} все происходило согласно высказанной выше гипотезе. Таким образом, рассматривая геометрическое расположение атомов ансамбля кластеров Ag_{79} и Ag_{201}, было определено, что имевшаяся в них начальная ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности, то есть исходная ГЦК фаза кластеров такого размера являлась термически стабильной, что подтверждается, в частности, работой [17]. Никаких спонтанных структурных переходов под действием теплового фактора для данных размеров наночастиц обнаружено нами не было. Такое поведение Ag кластеров было ожидаемым и предсказуемым, но кластеры Ag_{135} ($D = 1.59$ нм) существенно нарушили данную закономерность. В этом случае по результатам компьютерного анализа был зафиксирован переход к икосаэдрическому строению (ГЦК $\rightarrow$ Ih). В процессе МД моделирования такой спонтанный переход к Ih структуре у ГЦК частиц серебра размером 135 атомов был обнаружен в 100 % модельных экспериментов. Полученная икосаэдрическая фаза сохранялась в дальнейшем вплоть до температуры плавления кластера.

Так как ранее подобный эффект был установлен нами для 135 атомных кластеров никеля и меди [22], то был сделан общий вывод, что такое количество атомов в наночастице приводит к созданию наиболее благоприятных энергетических условий для образования Ih строения. Следовательно, для нанокластера серебра размером $N = 135$ атомов формирующаяся при тепловом воздействии структура определялась не только "магическим" ГЦК числом, но и какими-то иными факторами, в частности, электронными "магическими" числами [23]. Авторы [24] также пришли к заключению, что на стабильность кластеров могут одновременно влиять и структурные и электронные эффекты. На наш взгляд, именно близость “магического” икосаэдрического числа ($N = 147$) и электронного “магического” числа $N = 138$ могли стать ответственными за переход от одной структуры к другой в случае с кластером Ag_{135}.

Однако закономерности, выявленные для нанокластеров серебра с аналогичными размерами $N = 79$, 135, 201 атомов, но начальным аморфным строением, говорят о том, что термическая стабильность аморфной фазы для данных частиц определяется в большей степени рядом иных факторов, нежели соответствие “магическим” числам ГЦК структуры. Так из анализа данных проведенного нами МД моделирования видно, что аморфные наночастицы Ag_{79} в большинстве случаев ($\approx 70\,\%$) полностью сохраняют исходную конфигурацию только на начальном этапе нагрева (≈ 200–$250\,$K). Но уже при комнатной температуре начинается слабая перестройка внутреннего строения кластеров Ag_{79}, которая становится более активной при температурах порядка 400–450 K. Все это хорошо видно по скачкообразному падению потенциальной энергии кластера как функции температуры (рис. 1). Несмотря на то, что величина возникающего локального минимума энергии очень мала, не более 0.2–0.3 % от значения потенциальной энергии всего кластера при данном значении температуры, все же этого оказывается достаточным для формирования явно выраженного зародыша пятичастичного строения, который сохранялся вплоть до перехода в жидкое состояние. Понятно, что из-за

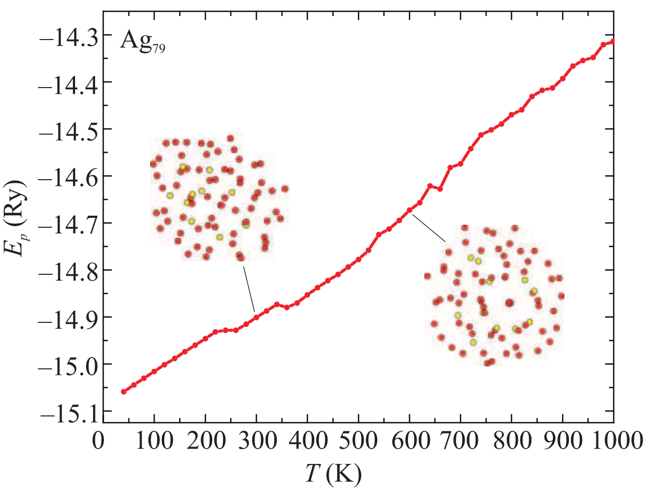

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 79$ атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции

наличия у кластера начального расположения атомов, соответствующего аморфной фазе и слабой перестройки структуры в ходе проведенного нагрева, область такого перехода могла быть определена нами весьма условно, в основном по “мгновенным снимкам”. Тем не менее, можно считать, что базовым вариантом термической эволюции наночастицы Ag_{79} данного типа является почти полное сохранение исходного аморфного строения в ходе подвода тепловой энергии.

Полученный при моделировании результат можно объяснить следующим образом. Не являясь плотноупакованной структурой, аморфное строение характеризуется пониженным средним координационным числом, из-за чего обладает значительной способностью перемещения атомов с целью образования наиболее энергетически выгодного их расположения. В случае кластеров такого малого размера это может характеризоваться, в основном, минимальным значением поверхностной энергии. ГЦК кластер же из-за особенностей своего строения (наличие плоских граней) таким поверхностной энергии значением не обладает. Поэтому может сложиться такая ситуация, что разупорядоченное строение может стать энергетически даже более выгодным, чем ГЦК.

Проведем сравнительный анализ потенциальных энергий кластеров Ag_{79} при условии разного их начального строения, так как именно этот вид энергии может дать нам много информации об особенностях межатомного взаимодействия. При температуре $T = 50\,$K кластер с ГЦК строением ожидаемо является более устойчивым, обладая энергией $E_p = -15.17\,$Ry, в то время как тот же кластер, но с аморфным начальным строением, имел $E_p = -15.06\,$Ry ($\Delta E_p \approx 0.11\,$Ry или $\approx 0.019\,$эВ/атом). Подобная ситуация сохранялась до начала структурной перестройки в аморфном кластере. Так при $T = 200\,$K кластер с начальным ГЦК строением по прежнему имел аналогичный выигрыш в энергии ($E_p = -15.06\,$Ry против $E_p = -14.95\,$Ry у аморфного Ag_{79}), но уже в случае комнатной температуры наблюдалось резкое, почти в два раза, сокращение различия энергий ($\Delta E_p \approx 0.06\,$Ry или $\approx 0.01\,$эВ/атом). Причина этого, на наш взгляд, очевидна: в кластере с ГЦК строением, да еще при условии соответствия размера геометрическому “магическому” числу, атомы достаточно жестко закреплены в имеющейся кристаллической решетке, что практически не дает им возможности для диффузионного перемещения в пределах кластера с целью изменения его внутреннего строения. Кластер же с начальной аморфной структурой такими ограничениями не обладает, и как только значения тепловой энергии kT становится достаточным, начинается оптимизация расположения атомов для того, что бы перевести кластер Ag_{79} в энергетически более выгодное состояние с формированием икосаэдрического зародыша. Такой переход происходит в два этапа: в температурном интервале $T = 250{-}350$ K (предварительный) и $T = 350{-}450$ K (окончательный) из-за чего при $T = 500$ K кластер с начальной аморфной конфигурацией впервые становится даже энергетически чуть более стабильным ($E_p = -14.78$ Ry) по отношению к "классическому" ГЦК кластеру ($E_p = -14.8$ Ry). Конечно, такой вывод может быть справедлив только при соблюдении нескольких важных условий: начального аморфного строения и малого размера кластера, что подтверждается нашими более ранними работами [14, 15].

В остальных 30 % опытов наблюдался переход от аморфной к достаточно хорошо сформированной декаэдрической структуре. Однако сам процесс перестройки кластерного строения происходил иначе. Из анализа значений энергий аморфных кластеров Ag_{79} первого и второго типов можно сделать вывод, что во втором варианте термической эволюции переход к зародышу пятичастичного строения происходил уже на этапе начальной релаксации кластера. Так при $T = 50$ K такой кластер обладал энергий $E_p = -15.21$ Ry, в то время как тот же кластер, но с аморфным начальным строением имел $E_p = -15.06$ Ry, а с ГЦК строением $E_p = -15.17$ Ry. Далее, при температурах порядка 450–500 K наблюдалось окончательное формирование декаэдрического строения, сохранявшегося до температуры плавления кластера. Таким образом, из анализа термической устойчивости начального аморфного строения кластеров Ag_{79} можно сделать вывод о том, что "магическое" число ГЦК структуры не может оказать влияние на этот процесс. Если в случае начального идеального ГЦК строения кластера Ag_{79} оно оказывается термически устойчивым до наступления процесса плавления [14, 15], то в случае неупорядоченной начальной структуры именно оно оказывается устойчивой в большинстве проведенных модельных экспериментов.

Как уже говорилось, в объемном состоянии серебро имеет кубическую решетку, но конкуренция между объемной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию нескольких различных изомеров из-за очень близких значениях энергий у разных структур. Например, МД моделирование близких к серебру по процессам структурообразования кластеров золота, проведенное в [25] с использованием потенциала Гупта, при $N = 38$ атомов дает следующие величины энергии кластера в своем основном состоянии: аморфном (-3.4405 эВ/ат), ГЦК (-3.44 эВ/ат), икосаэдрическом (-3.431 эВ/ат). Причем такое слабое различие у всех трех изомеров сохранялось вплоть до комнатной температуры. При $T > 250$ K тепловой энергии оказывается уже достаточно для преодоления потенциального барьера между разными структурами, в результате чего случайным образом начинают встречаться все три вида строения. Главной причиной такого поведения можно считать то, что при таких размерах наночастиц почти все атомы лежат на поверхности и малейшего изменения их положения в результате термической диффузии может оказаться достаточным, для того чтобы спонтанно сформировать другую структурную модификацию.

В другой работе тех же авторов [26] также МД моделированием с использованием потенциала Гупта были произведены аналогичные оценки для кластеров золота большего размера. Так, различие по энергии связи при $N = 55$ составило 9.4 мэВ/атом между аморфной и Ih структурами, а при $N = 75$ пятичастичная Dh модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5.7 мэВ/атом. С целью проверки полученного результата авторами [26] было проведено дополнительное *ab-initio* исследование относительной стабильности кластеров золота с кристаллическим и аморфным построением. Было определено, что различие по энергии связи на атом между наиболее стабильной аморфной и кристаллическими модификациями, указанных выше размеров, составляет менее 0.01 эВ/атом.

Далее рассмотрим особенности поведения кластера Ag_{135}. Как было сказано выше, здесь при наличии исходного ГЦК строения и при условии плавного нагрева в 100 % случаев фиксировался переход к икосаэдрической структуре при температуре примерно 400 K. Рассмотрим, как будет происходить термическая эволюция строения такой наночастицы при условии начального разупорядоченного положения атомов. В отличие от "классического" ГЦК случая здесь встретилось три различных сценария перестройки кластерного строения. На первом этапе изучим наиболее вероятное поведение, встречающееся примерно в 70 % модельных случаев (рис. 2). Прежде всего отметим, что кластер Ag_{135} с ГЦК строением при $T = 50$ K обладал типичным значением потенциальной энергии $E_p = -26.32$ Ry, в то время как кластер такой же величины, но исходного аморфного строения ожидаемо имел более высокое среднее значение $E_p = -26.21$ Ry ($\Delta E_p \approx 0.11$ Ry или ≈ 0.011 эВ/атом). Однако уже при комнатной темпе-

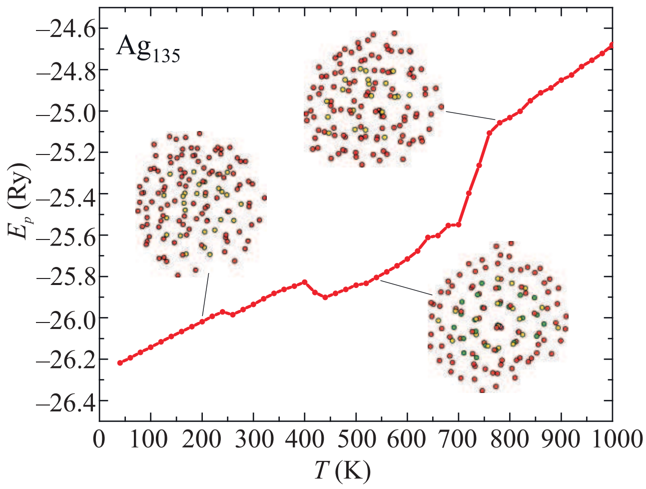

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 135$ атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции

ратуре значения энергий практически выровнялись за счет небольшой перестройки разупорядоченной фазы при $T = 250$ K. Второй структурный переход произошел также при температуре $T = 400$ K и привел к образованию практически идеального икосаэдра. Теперь уже здесь произошло формирование более энергетически устойчивого строения со значением $E_p = -25.88$ Ry при $T = 500$ K в то время как в “классическом” ГЦК случае значение энергии было -25.8 Ry, что и привело к более высокому значению температуры плавления кластер Ag_{135} с аморфным начальным состоянием. Следовательно, независимо от исходного строения кластера Ag_{135}, начиная с температуры примерно 400 K эволюция внутреннего строения начинает протекать практически одинаково. Возможные причины перехода ГЦК Ih для кластера серебра такого размера были нами подробно рассмотрены в [14, 15].

Однако нами были замечены еще два возможных сценария перестройки внутреннего строения кластера Ag_{135}. Примерно в 20 % модельных экспериментов наблюдалась ситуация, аналогичная выше рассмотренному случаю кластера Ag_{79}. Таким образом, уже на начальном этапе термической релаксации вследствие случайно протекающих диффузионных процессов происходил переход к зародышу икосаэдрического (декаэдрического) строения, что приводило к понижению потенциальной энергии до значения $E_p = -26.25$ Ry ($T = 50$ K), дающему выигрыш в энергии примерно 0.004 эВ/атом. При комнатной температуре энергии кластеров Ag_{135}, эволюционирующих по первому и второму вариантам, выравнивались за счет образования икосаэдрического строения примерно одинакового вида. Однако при более высоких температурах, порядка $T = 500$ K, во втором варианте наблюдалось образование менее качественного икосаэдра со значением энергии $E_p = -25.8$ Ry ($E_p = -25.88$ Ry в первом сценарии термической эволюции), почти совпадающим со значением энергии “классического” ГЦК кластера Ag_{135} при той же температуре, что, соответственно, приводило и к близкой температуре плавления.

Наиболее редко встречающийся способ термического развития кластера Ag_{135} (≈ 10 %) состоял в наличии двух последовательных структурных переходов: Аморфное $\to$ Dh $\to$ Ih. Проанализируем энергетическую сторону процесса внутренней перестройки для таких кластеров. При $T = 50$ K потенциальная энергия имела в среднем чуть более высокое значение $E_p = -26.2$ Ry по отношению к выше рассмотренным вариантам, далее при $T = 300$ K значения энергий кластеров, эволюционирующих по первому и второму сценариям, обычно выравнивались, но здесь этого не произошло, а по прежнему фиксировалась разница энергий в 0.1 Ry. Реальный переход в строении стал наблюдаться только при $T = 400$ K, но привел лишь к слабому локальному минимуму за счет образования очень некачественного декаэдрического строения с $E_p = -25.82$ Ry. При $T = 550$ K начинает происходить переход Dh $\to$ Ih, приводящий к дальнейшему падению энергии до $E_p = -25.84$ Ry, сопоставимому с наиболее вероятным первым случаем. Однако наиболее существенным отличием от остальных 90 % модельных опытов стала достаточно плавная зависимость потенциальной энергии от температуры в области до 700–750 K, сопоставимая с типичным поведением кластера Ag_{79} (рис. 1).

Следовательно, из анализа термической устойчивости начального аморфного строения кластеров Ag_{135} можно сделать вывод о том, что “магическое” число ГЦК структуры также не оказывает влияние на этот процесс. Если в случае начального идеального ГЦК строения кластера Ag_{135} наблюдался переход ГЦК $\to$ Ih [14, 15] при температурах порядка 400 K, то и в случае рассматриваемой нами неупорядоченной начальной структуры именно данное превращение наблюдалось во всех проведенных модельных опытах, хотя и с разными вариациями.

Последний из рассматриваемых нами “магических” ГЦК кластеров серебра содержал 201 атом. Как уже было определено нами ранее, в случае начального идеального ГЦК строения данная структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности, что свидетельствовало об ее термической устойчивости. В свою очередь характер поведения нанокластеров Ag_{201} с начальным разупорядоченным расположением атомов претерпевал по отношению к этому случаю значительные изменения. Здесь предпочтительным становится переход к икосаэдрической модификации (≈ 80 % опытов) при температурах порядка $T \approx 350-400$ К (рис. 3). Энергетический выигрыш

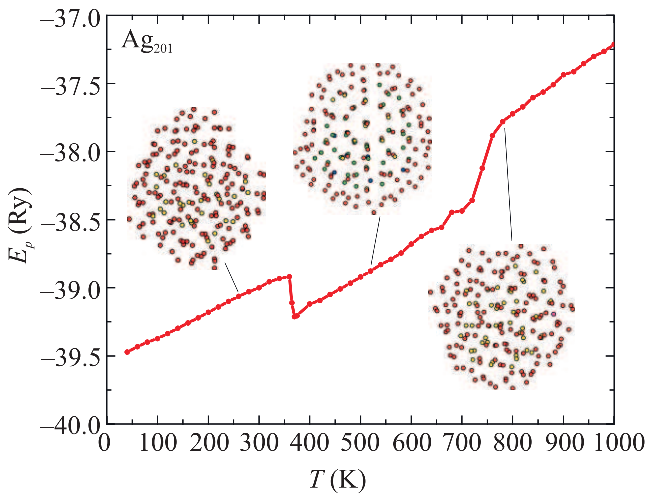

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 201$ атом) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции

такого перехода Аморфное → Ih составил примерно 0.3 Ry (0.02 эВ/атом), что делает икасаэдрическое строение нанокластеров Ag_{201} очень устойчивым.

Проанализируем теперь термическую стабильность строения кластеров Ag_{201} с разным начальным размещением атомов с точки зрения потенциальной энергии (энергии связи). При первой рассматриваемой нами температуре ($T = 50$ К) энергия ГЦК строения оказывается ощутимо ниже ($E_p = -39.98$ Ry) энергии кластера с аморфной структурой ($E_p = -39.45$ Ry), что дает очень большой выигрыш в энергии (0.037 эВ/атом). При комнатной температуре данная тенденция сохраняется с наличием различия в энергии связи в 0.034 эВ/атом. Понятно, что Ag_{201} с начальным аморфным строением очень сильно энергетически проигрывает кластеру Ag_{201} с начальной ГЦК структурой, из-за чего данный вид кластеров серебра не может являться термодинамически устойчивым, что и приводит при $T \approx 350-400$ К к перестройке аморфного строения в икосаэдрическое, хотя и не совсем идеальное. Теперь различие в энергиях двух видов наночастиц практически нивелируется, и при $T = 400$ К бывший аморфный кластер имел уровень потенциальной энергии $E_p = -39.2$ Ry, что сопоставимо с $E_p = -39.3$ у кластера с ГЦК строением. Далее с ростом температуры это различие по уровню потенциальной энергии примерно выдерживалось до начала процесса плавления.

Но в 20 % проведенных нами компьютерных экспериментов была замечена и другая ветвь термической эволюции кластеров Ag_{201} с начальной аморфной структурой. При температуре $T = 50$ К процесс термической эволюции начинался с того же значения потенциальной энергии $E_p = -39.45$ Ry. Далее до температур примерно $T \approx 300-350$ К значительных различий ни по энергии, ни по строению практически не фиксировалось. Однако в этом случае структурный переход начинался примерно на 50 К раньше, при $T \approx 300-350$ К, а не $T \approx 350-400$ К, как было найдено в базовом варианте кластера Ag_{201}. Энергетический выигрыш такого перехода оказался в два раза меньше и составил примерно 0.15 Ry (0.01 эВ/атом). В результате структурной перестройки был сформирован декаэдр, однако уже при $T = 500$ К энергии кластеров Ag_{201} икосаэдрического и декаэдрического строения выравнились до одинаковых значений, примерно -38.9 Ry. Таким образом, и в этом случае структурные "магические" числа ГЦК структуры не смогли помочь сформировать данную конфигурацию.

4. Заключение. В настоящее время нанокластеры серебра находят широкое применение в различных технических, медицинских и плазмонных приложениях. При этом в ходе исследований выяснилось, что их физические и химические свойства в значительной степени определяются размерами, формой и внутренним строением. В свою очередь, наиболее стабильными должны быть кристаллические конфигурации, отвечающие так называемым структурным "магическим" числам. При этом до сих пор открытыми являются вопросы механизмов образования и устойчивости этих структур.

Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких десятков или сотен атомов, плотность состояний в ее зоне проводимости радикально меняется. Непрерывная плотность состояний объемного тела заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут быть больше, чем тепловая энергия k_BT, что приводит к образованию щели. Кластеры разных размеров и внутреннего строения имеют разную электронную структуру и, соответственно, разные расстояния между уровнями, что может быть использовано при проектировании наноматериалов и создании различных технических устройств. К примеру, индуцированные светом переходы между энергетическими уровнями определяют цвет материала, что широко используется в плазмонных приложениях. Также от размера и строения кластера зависит его способность реагировать с другими веществами.

В данной работе средствами компьютерного моделирования методом молекулярной динамики исследовалась термическая стабильность малых нанокластеров серебра (диаметрами до 2 нм) с размерами, соответствующими ряду “магических” чисел ГЦК структур, при исходной аморфной конфигурации ансамблей. Полученные закономерности сравнивались с более ранними данными для аналогичного набора частиц с начальной ГЦК морфологией. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов исследуемых нанокластеров резко отличается от ранее наблюдаемых: отсутствуют ГЦК и ГПУ конфигурации на фоне преобладания Ih модификаций. Следовательно, использование разного начального строения малых нанокластеров серебра ($N < 200$ атомов) позволяет нам в ходе термической эволюции создать кластеры с требуемым внутренним строением, что может быть недостижимо при обычных химических или физических методах синтеза. Данный факт может быть использован в плазмонных приложениях, для которых необходимо подробно изучить вопросы термической стабильности кластерного строения, по всей видимости, с учетом влияния различного рода “магических” чисел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 19-48-190002).

---

1. D. Hua and Y. Hongtao, Advances in Natural Science **8**, 1 (2015).
2. J. Natsuki, T. Natsuki, and Y. Hashimoto, International Journal of Materials Science and Applications **4**, 325 (2015).
3. P. Horta-Fraijo, M. Cortez-Valadez, R. Britto Hurtado, R. A. Vargas-Ortiz, A. Perez-Rodriguez, and M. Flores-Acosta, Physica E **97**, 111 (2018).
4. C. Guo and J. Irudayaraj, Anal. Chem. **83**, 2883 (2011).
5. T. C. Dakal, A. Kumar, R. S. Majumdar, and V. Yadav, Frontiers in Microbiology **7**, 1831 (2016).
6. A.-C. Burdusel, O. Gherasim, A. M. Grumezescu, L. Mogoanta, A. Ficai, and E. Andronescu, Nanomaterials **8**, 681 (2018).
7. I. Ghiuta and D. Cristea, *Nanoengineered Biomaterials for Advanced Drug Delivery* (2020), p. 347; DOI: 10.1016/B978-0-08-102985-5.00015-2.
8. S. Alkis, J. L. Krause, J. N. Fry, and H.-P. Cheng, Phys. Rev. B. **79**, 121402(R) (2009).
9. H. Akbarzadeh and H. Yaghoubi, J. Colloid Interface Sci. **418**, 178 (2014).
10. A. S. Kuznetsov, N. T. Cuong, V. K. Tikhomirov, M. Jivanescu, A. Stesmans, L. F. Chibotaru, J. J. Velázquez, V. D. Rodríguez, D. Kirilenko, G. van Tendeloo, and V. V. Moshchalkov, Opt. Mater. **34**, 616 (2012).
11. J. J. Velázquez, V. K. Tikhomirov, L. F. Chibotaru, N. T. Cuong, A. S. Kuznetsov, V. D. Rodríguez, M. T. Nguyen, and V. V. Moshchalkov, Opt. Express **20**, 13582 (2012).
12. J. D. Padmos, R. T. M. Boudreau, D. F. Weaver, and P. Zhang, J. Phys. Chem. C **119**, 24627 (2015).
13. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, Ch. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, Chem. Rev. **111**, 3669 (2011).
14. Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, ФТТ **57**, 2061 (2015).
15. Y. Gafner, S. Gafner, and D. Bashkova, J. Nanoparticle Res. **21**, 243 (2019).
16. Y.-P. Chiu, Ch.-M. Wei, and Ch.-S. Chang, Phys. Rev. B **78**, 115402 (2008).
17. D. Liu, Z. Wen, and Q. Jiang, Current Nanoscience **7**, 463 (2011).
18. D. T. Tran, I. P. Jones, R. L. Johnston, J. A. Preece, and C. R. van den Brom, J. Phys. Conf. Ser. **241**, 012086 (2010).
19. V. M. Samsonov, S. A. Vasilyev, K. K. Nebyvalova, V. Talyzin, N. Y. Sdobnyakov, D. N. Sokolov, and M. I. Alimov, J. Nanoparticle Res. **22**, 247 (2020).
20. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
21. S. M. Novikov, V. N. Popok, A. B. Evlyukhin, M. Hanif, P. Morgen, J. Fiutowski, J. Beermann, H.-G. Rubahn, and S. I. Bozhevolnyi, Langmuir **33**, 6062 (2017).
22. S. L. Gafner, L. V. Redel, Zh. V. Golovenko, Yu. Ya. Gafner, V. M. Samsonov, and S. S. Kharechkin, JETP Lett. **89**, 364 (2009).
23. W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenburg, Heidelberg (2000).
24. A. K. Starace, C. M. Neal, B. Cao, M. F. Jarrold, A. Aguado, and J. M. Lopez, J. Chem. Phys. **129**, 144702 (2008).
25. I. L. Garzon, K. Michaelian, M. R. Beltan, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, and J. M. Soler, Eur. Phys. J. D **9**, 211 (1999).
26. I. L. Garzon, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1600 (1998).